



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 103 20 388 A1 2004.11.25

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 20 388.5
(22) Anmeldetag: 06.05.2003
(43) Offenlegungstag: 25.11.2004

(51) Int Cl.⁷: **C08F 220/06**
C08F 224/00, C02F 5/10, C23F 11/173,
E21B 43/22

(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:
Baum, Pia, Dr., 67227 Frankenthal, DE; Lutz, Erich,
67065 Ludwigshafen, DE; Guzmann, Marcus, Dr.,
69181 Leimen, DE; Büchner, Karl-Heinz, 68804
Altkußheim, DE; Brodt, Gregor, Dr., 64646
Heppenheim, DE

(74) Vertreter:
Patentanwälte Isenbruck Bösl Hörschler
Wichmann Huhn, 68165 Mannheim

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Polymere für die Wasserbehandlung

(57) Zusammenfassung: Es werden (Meth)acrylsäurecopolymeren, umfassend Methacrylsäureeinheiten und Einheiten auf Basis von Isopropanol beschrieben, wobei das Polymer mit Aminoalkylsulfonsäure funktionalisiert ist. Darüber hinaus wird ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Wasserbehandlung, Scale-Inhibierung bei der Erdölförderung und Korrosionsinhibierung in wässrigen Systemen beschrieben.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft (Meth)acrylsäurecopolymere, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie, deren Verwendung zur Wasserbehandlung, bevorzugt bei Kühl- bzw. Wärmeprozessen, und bei der Scaleinhibition in der Erdölförderung.

[0002] Bei der Erdölförderung kommt es während des Förderprozesses durch Temperaturänderungen und Vermischen von Lagerstättenwasser mit Injektionswasser zu Ausfällungen von Carbonaten und Sulfaten der Erdalkalimetalle. Sie verstopfen die Poren der Formation und lagern sich an Rohroberflächen ab, wodurch sie die Förderung erschweren und manchmal unmöglich machen.

[0003] In der Wasserbehandlung, bei Kühl- bzw. Wärmeprozessen einschließlich der Meerwasserentsalzung, oder allgemein bei Wärmeübertragungsprozessen werden dem jeweiligen Kühl- bzw. Wärmemedium im Allgemeinen Formulierungen zugesetzt, die Korrosion und Ablagerungen in den Kreisläufen verhindern oder zumindest stark verzögern. Hierzu werden Formulierungen verwendet, die je nach Anforderung Zinksalze, Polyphosphate, Phosphonate, Polymere, Biozide und/oder Tenside enthalten.

[0004] Zur Beherrschung des Korrosionsschutzes und der Belagsverhinderung in offenen Kühlkreisläufen unterscheidet man prinzipiell zwei Verfahren:

Zum einen kann man phosphorhaltige Formulierungen in den Kühl- bzw. Wärmemedien verwenden. Typische Beispiele hierfür sind Polyphosphate und Phosphonate wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (GBTC) und Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP), die jeweils in Form ihrer Natriumsalze verwendet werden. Diese phosphorhaltigen Formulierungen bewirken im Allgemeinen eine Härtestabilisierung. Polyphosphate verbessern darüber hinaus die Korrosionsinhibition.

[0005] Alternativ können in Kühl- und Wärmemedien auch Zinksalze eingesetzt werden, wobei die darin enthaltenen Zinkionen hauptsächlich zum Schutz von Stahl dienen.

[0006] In einigen Fällen werden den Phosphonaten auch Zinksalze in geringen Mengen zugesetzt, um neben einer Härtestabilisierung gleichzeitig den verwendeten Stahl zu schützen.

[0007] Die Wirkungen dieser Zusätze werden durch geeignete Polymere unterstützt:

Geeignete Polymere können zum einen die Wirkung von Phosphonaten zur Härtestabilisierung unterstützen und zum anderen können sie auch Polyphosphate stabilisieren, insbesondere wenn diese in hohen Konzentrationen zugesetzt werden. Dadurch werden Calciumphosphat-Ausfällungen verhindert. Ferner können geeignete Polymere auch Zinkverbindungen stabilisieren, so dass es nicht zu Ablagerungen auf der Metalloberfläche und damit zu einer Zerstörung des Schutzfilms kommt. Die korrosionsinhibierende Wirkung wird im Beispiel von Phosphonaten so erklärt, dass sich ein Film auf der Metalloberfläche bildet. Dadurch wird der Stahl vom Kühl- bzw. Wärmemedium getrennt. Der sich bildende Film besteht größtenteils aus Eisen(II)- und Calcium-Ionen und dem eingebauten Phosphonat. Er ist extrem dünn, so dass eine Stabilisierung gewährleistet sein muss, damit es nicht zum Zusammenbruch kommt und an einzelnen Stellen Korrosion auftreten kann.

[0008] Zur Stabilisierung von Phosphonaten und Phosphaten geeignete Polymere sind grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannt.

[0009] So beschreibt beispielsweise die EP-A 0 244 584 N-substituierte Acrylamide, die Sulfoethylamid-Gruppen tragen und zur Korrosionsinhibition von industriellen Kühlkreisläufen verwendet werden. Die Herstellung dieser N-substituierten Acrylamide erfolgt durch Umämidierung von polymeren Acrylamiden. Die N-substituierten Acrylamide gemäß EP-A 0 244 584 inhibieren die Phosphationen, nicht aber die Phosphonationen.

[0010] Die EP-B 0 330 876 beschreibt zur EP-A 0 244 584 strukturanealoge N-substituierte Acrylamide. Die Anwendung gemäß EP-B 0 330 876 dieser N-substituierten Acrylamide bezieht sich allerdings auf die Stabilisierung von Eisen in wässrigen Systemen.

[0011] Die US 4,801,388 beschreibt Verfahren zur Verhinderung von Abscheidungen in wässrigen Systemen durch Zugabe von Polymeren auf Basis von (Meth)acrylsäure und Sulfoalkyl(meth)acrylamid bzw. (Meth)acrylamid.

[0012] Die DE-A-199 50 941 betrifft die Verwendung von Polymerisaten der Acrylsäure als Inhibitoren für Calciumsulfat-Beläge bei der Holzstoffherstellung und der Altpapieraufarbeitung. Diese Polymere werden durch

radikalische Polymerisation von Acrylsäure mit gegebenenfalls mindestens einem anderen, mit Acrylsäure polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomer in Isopropanol hergestellt.

[0013] Die Polymere des oben genannten Standes der Technik haben den Nachteil, dass sie bei höheren Calciumkonzentrationen ausfallen. Insbesondere bei der gemeinsamen Verwendung von Phosphonat- und Zinkionen in Kühl- bzw. Wärmekreisläufen sind darüber hinaus Polymere vorteilhaft, die sowohl auf Phosphonationen als auch auf Zinkionen gleichzeitig stabilisierend wirken. Ferner sind Polymere vorteilhaft, die bei Verwendung von Polyphosphat-Zusätzen und insbesondere bei Vorhandensein von Calciumionen in hoher Konzentration, eine Ausfällung von Calciumphosphat verhindern. Schließlich sind Polymere wünschenswert, die Feststoffpartikel im Allgemeinen dispergieren, so dass deren Ablagerung auf den Metalloberflächen der Kühl- bzw. Wärmesysteme vermieden wird. Diese Anforderungen werden von den Polymeren des Standes der Technik nicht oder nur unzureichend erfüllt.

[0014] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit die Bereitstellung von Polymeren, die in Kühl- bzw. Wärmekreisläufen in dem jeweiligen Medium die härtestabilisierende Wirkung von Phosphonaten unterstützen und gleichzeitig Polyphosphate stabilisieren, so dass es beispielsweise in Gegenwart von Calciumionen nicht zu Ausfällungen kommt. Darüber hinaus sollen die erfindungsgemäßen Polymere Zinkverbindungen stabilisieren, so dass diese keine Ablagerungen auf den Metalloberflächen von Kühl- bzw. Wärmekreisläufen bilden.

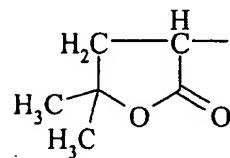
[0015] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch (Meth)acrylsäurecopolymere gelöst, die

- (a) 50 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 55 bis 70 Gew.-%, eines Poly(meth)acrylsäure-Grundgerüsts,
- (b) 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 15 Gew.-%, mindestens einer an das Grundgerüst gebundenen Einheit ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isobuteneinheiten, Terelactoneinheiten und Isopropanoleinheiten und
- (c) 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, Amideinheiten auf Basis von Aminoalkylsulfonsäuren umfassen,

wobei das Gesamtgewicht der Einheiten in dem (Meth)acrylsäurecopolymer 100 Gew.-% beträgt und alle Gewichtsangaben auf das (Meth)acrylsäurecopolymer bezogen sind.

[0016] Die erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymere verhindern bereits im unterstöchiometrischen Bereich, dass zu viele Calciumionen in den Film auf den Metalloberflächen von beispielsweise Kühl- bzw. Wärmekreisläufen eindringen.

[0017] Unter dem Begriff (Meth)acrylsäurecopolymere werden im Sinne der vorliegenden Erfindung Methacrylsäurecopolymere, Acrylsäurecopolymere und gemischte Polymere aus Methacrylsäure und Acrylsäure verstanden. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das erfindungsgemäße Polymer ein Polyacrylsäure-Grundgerüst. Unter Terelactoneinheiten versteht man im Sinne der vorliegenden Erfindung Einheiten der folgenden Struktur:



[0018] Das gewichtsmittlere Molekulargewicht der erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymere beträgt vorzugsweise 1.000 bis 20.000 g/mol, besonders bevorzugt 1.500 bis 10.000 g/mol, insbesondere 2.000 bis 6.000 g/mol. Die Bestimmung des gewichtsmittleren Molekulargewichts erfolgt dabei durch Gel-Permeations-Chromatographie (= GPC) bei Raumtemperatur mit wässrigen Elutionsmitteln.

[0019] Die erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymere weisen einen K-Wert von vorzugsweise 5 bis 50, besonders bevorzugt 8 bis 35, insbesondere 11 bis 16, auf. Der K-Wert wurde nach Fikentscher (ISO 174, DIN 53726) bestimmt.

[0020] Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymere zusätzlich Einheiten von anderen, mit (Meth)acrylsäure copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren enthalten. Hierfür geeignete Monomere sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure und Citraconsäure. Weitere copolymerisierbare Monomere sind C₁- bis C₄-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäure-

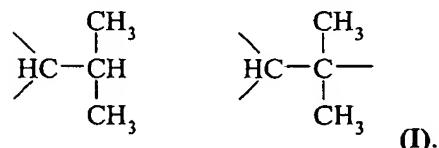
methylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxybutylacrylat. Als Monomere eignen sich außerdem Alkylpolyethylenglykol(meth)acrylate, die sich von Polyalkylenlykolen mit 2 bis 50 Ethylenglykoleinheiten ableiten, Monoallylether von Polyethylenglykolen mit 2 bis 50 Ethylenglykoleinheiten und Allylalkohol. Weitere geeignete Monomere sind Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Sulfonsäuregruppen tragende Monomere sowie Vinylacetat, Vinylpropionat, Allylphosphonat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazolin, Diallyldimethylammoniumchlorid, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat. Die basischen Monomere wie Dimethylaminoethylmethacrylat können beispielsweise in Form der freien Basen, als Salze mit starken Säuren wie mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder in Form von quarternierten Verbindungen als Comonomere verwendet werden. Ebenso können die oben genannten Säuregruppen enthaltenden Monomere in Form der freien Säuren oder als Salze, beispielsweise der Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze bei der Polymerisation eingesetzt werden.

[0021] Das erfindungsgemäße (Meth)acrylsäurecopolymer weist mindestens eine an das Poly-(meth)acrylsäure-Gundgerüst gebundene Einheiten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isobuteneinheiten, Terelactoneinheiten und Isopropanoleinheiten auf.

[0022] Wenn Isobuteneinheiten in dem erfindungsgemäßen Polymer enthalten sind, dann beträgt ihre Menge beispielsweise 0,5 bis 3,0 Mol-%. In weiteren Ausführungsformen kann die Menge an vorhandenen Isobuteneinheiten 0,8 bis 2,5 Mol-% oder 1,0 bis 2,0 Mol-% betragen.

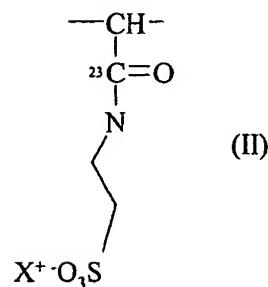
[0023] Die Terelactoneinheiten können sowohl endständig als auch in der Polymerkette vorliegen.

[0024] Die erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymere weisen vorzugsweise zusätzlich mindestens eine der folgenden Struktureinheiten auf:



[0025] Die Amideinheiten auf Basis von Aminoalkylsulfonsäuren können von jeder beliebigen Aminoalkylsulfonsäure abgeleitet werden. Besonders geeignete Aminoalkylsulfonsäuren sind solche mit 2 bis 12, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen. Die Aminogruppen können primär, sekundär oder tertiär sein. Als weitere Substituenten können die Aminoalkylsulfonsäuren beispielsweise Hydroxy- oder Alkoxygruppen oder Halogenatome aufweisen. Die Alkylgruppen können ungesättigt oder vorzugsweise gesättigt, gerade oder verzweigt oder zum Ring geschlossen sein. Die Aminogruppen können innerhalb der Kette der Aminoalkylgruppen oder als seiten- oder endständige Substituenten angeordnet sein. Sie können auch Bestandteil eines vorzugsweise gesättigten heterocyclischen Ringes sein.

[0026] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das erfindungsgemäße (Meth)acrylsäurecopolymer die Struktureinheit (II) auf Basis von Aminoethansulfonsäure (Taurin):



[0027] Im Allgemeinen können die Sulfonatreste der (Meth)acrylsäurecopolymere mit jedem beliebigen Gegenion abgestättigt sein. Vorzugsweise ist das Gegenion ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Protonen, Alkaliionen oder Ammoniumionen.

[0028] Die Sulfoalkylamid-Struktureinheiten sind in dem (Meth)acrylsäurecopolymer vorzugsweise statistisch

verteilt.

[0029] Die erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymere unterscheiden sich in ihrer Wirkungsweise in der Wasserbehandlung, Scaleinhibierung und im Koroosionsschutz deutlich von den reinen (Meth)acrylsäure/Sulfoethylacrylamid-Copolymeren, (Meth)acrylsäure/Acrylamid/Sulfoethylacrylamid-Terpolymeren als auch von Copolymeren aus Acrylsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS) des Standes der Technik. Sie weisen insbesondere eine größere Inhibierung auf Calciumphosphat und -phosphonat auf.

[0030] Diese charakteristische Wirkungsweise ist bedingt durch die Polymereinheiten, die durch den Einbau des Isopropanols bzw. den daraus resultierenden Isobuten- oder Terelacton-Einheiten entstehen und gegebenenfalls durch die vorzugsweise statistische Verteilung der Sulfoalkylamid-Struktureinheiten.

[0031] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäurecopolymeren, das durch die folgenden Verfahrensschritte gekennzeichnet ist:

- (1) radikalische Polymerisation von (Meth)acrylsäure in Gegenwart von Isopropanol und gegebenenfalls Wasser, wobei ein Polymer I resultiert, und
- (2) Amidierung des aus Verfahrensschritt (1) stammenden Polymers I durch Umsetzung mit mindestens einer Aminoalkansulfonsäure.

[0032] Dieses Verfahren eignet sich beispielsweise zur Herstellung der oben beschriebenen erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymere.

[0033] Der Verfahrensschritt (1) wird bei Temperaturen von vorzugsweise 100 bis 200 °C, besonders bevorzugt 105 bis 135 °C, insbesondere 120 bis 125 °C, durchgeführt.

[0034] Verfahrensschritt (1) wird vorzugsweise in einem geschlossenen Reaktionsgefäß, beispielsweise einem Autoklaven, durchgeführt. Der Druck in Verfahrensschritt (1) ergibt sich somit im Allgemeinen durch den Dampfdruck (Eigendruck) von Isopropanol und gegebenenfalls Wasser bei den oben genannten Temperaturen. Unabhängig davon kann gegebenenfalls auch unter zusätzlichem Druck oder aber unter verminderter Druck gearbeitet werden.

[0035] Der Verfahrensschritt (1) wird vorzugsweise in Isopropanol oder in mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 25 Gew.-%, insbesondere mindestens 30 Gew.-%, Isopropanol enthaltenden wässrigen Lösungen durchgeführt.

[0036] Die radikalische Polymerisation der Monomere erfolgt vorzugsweise unter Verwendung von Wasserstoffperoxid als Initiator. Als Polymerisationsinitiatoren können aber auch alle Verbindungen verwendet werden, die unter den Reaktionsbedingungen Radikale bilden, beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Peroxidisulfate, Peroxodicarbonsäuren, Peroxicarbonsäureester und/oder Azoverbindungen.

[0037] Gegebenenfalls können in Verfahrensschritt (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens zusätzlich weitere Monomere verwendet werden, beispielsweise mit (Meth)acrylsäure copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere. Geeignete Copolymerisate sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure und Citraconsäure. Weitere copolymerisierbare Monomere sind C₁- bis C₄-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxybutylacrylat. Als Comonomere eignen sich außerdem Alkylpolyethylenglykol(meth)acrylate, die sich von Polyalkylenglykolen mit 2 bis 50 Ethylenenglykoleinheiten ableiten, Monoallylether von Polyethylenglykolen mit 2 bis 50 Ethylenenglykoleinheiten und Allylalkohol. Weitere geeignete Monomere sind Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Sulfonsäuregruppen tragende Monomere sowie Vinylacetat, Vinylpropionat, Allylphosphonat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazolin, Diallyldimethylammoniumchlorid, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat. Die basischen Monomere wie Dimethylaminoethylmethacrylat können beispielsweise in Form der freien Basen, als Salze mit starken Säuren wie mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder in Form von quarternierten Verbindungen als Comonomere verwendet werden. Ebenso können die oben genannten Säuregruppen enthaltenden Monomeren in Form der freien Säuren oder als Salze, beispielsweise der Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze bei der Polymerisation eingesetzt werden.

[0038] In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt der Anteil an (Meth)acrylsäure im Polymer I 75 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 82,5 bis 87,5 Gew.-%. Der Anteil an Einheiten basierend auf Isopropanol im Polymer I beträgt dann vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 12,5 bis 17,5 Gew.-%.

[0039] Das durch Verfahrensschritt (1) des erfindungsgemäße Verfahrens erhältliche Polymer I weist gegebenenfalls Isobuteneinheiten in einer Menge von vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Mol-%, besonders bevorzugt 0,8 bis 2,5 Mol-%, insbesondere 1,0 bis 2,0 Mol-%, auf. Die Isobuteneinheiten können dabei gegebenenfalls endständig im Polymer I angeordnet sein.

[0040] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Polymer I Terelactoneinheiten, die endständig oder in der Polymerkette des Polymers I angeordnet sind.

[0041] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Polymer I sowohl Isobuteneinheiten als auch Terelactoneinheiten.

[0042] Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorzugsweise so ausgeführt werden, dass das (Meth)acrylsäurecopolymer Sulfonatgruppen mit einem Gegenion aufweist, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Protonen, Alkaliionen oder Ammoniumionen. Allerdings können im Allgemeinen die Sulfonatreste der (Meth)acrylsäurecopolymer mit jedem beliebigen Gegenion abgestättigt sein.

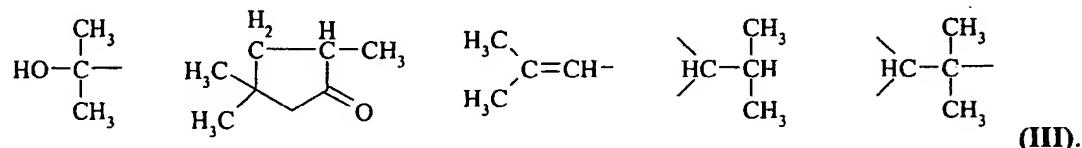
[0043] Das in Verfahrensschritt (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältliche Polymer I wird vorzugsweise in einer Polymerlösung erhalten, die einen Feststoffgehalt von vorzugsweise 10 bis 70 %, besonders bevorzugt 30 bis 60 %, insbesondere 45 bis 55 %, aufweist.

[0044] In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vor der Amidierung des Polymers I in Verfahrensschritt (2) die das Polymer I enthaltende Polymerlösung auf einen pH-Wert von vorzugsweise 2,0 bis 9,0, besonders bevorzugt 4,0 bis 7,5, insbesondere 4,5 bis 6,5 eingestellt. Hierfür eignen sich prinzipiell alle Basen, vorzugsweise werden jedoch wässrige Lösungen von Alkalihydroxiden, beispielsweise wässrige Natronlauge, verwendet.

[0045] Die Amidierung (Verfahrensschritt (2)) wird vorzugsweise unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt, beispielsweise unter Verwendung von Argon oder Stickstoff.

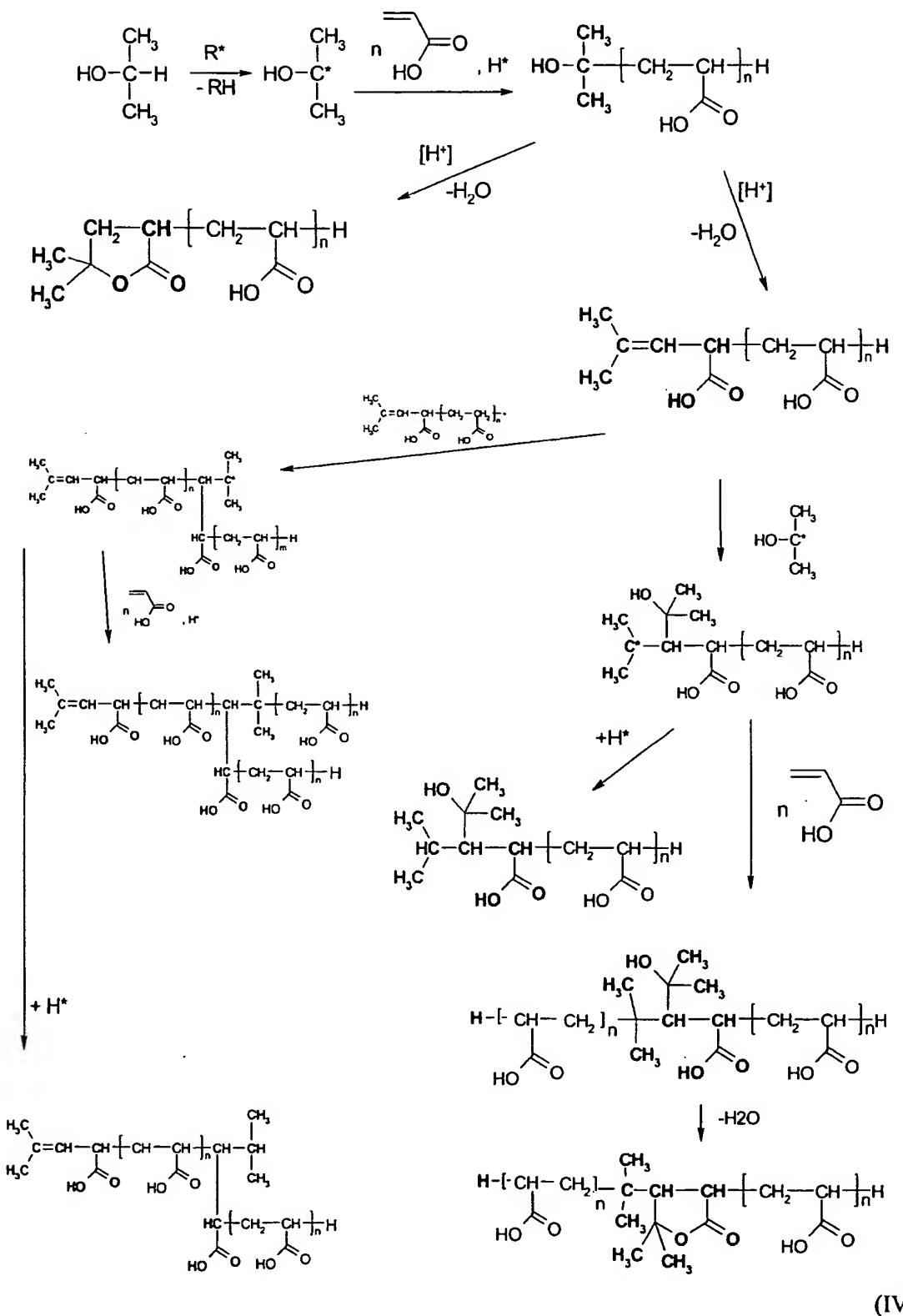
[0046] Der Verfahrensschritt (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise bei Temperaturen von 140 bis 250 °C, besonders bevorzugt 165 bis 200 °C, insbesondere 175 bis 185 °C, durchgeführt. Dabei beträgt das Molverhältnis von Monomereinheiten in Polymer I zu Aminoalkansulfonsäure vorzugsweise 15 zu 1 bis 2 zu 1, besonders bevorzugt 11 zu 1 bis 3 zu 1, insbesondere 8 zu 1 bis 4 zu 1. Der Druck in Verfahrensschritt (2) beträgt vorzugsweise 1 bis 25 bar, besonders bevorzugt 5 bis 17 bar, insbesondere 7 bis 13 bar.

[0047] Das durch das erfindungsgemäße Verfahren aus Verfahrensschritt (2) resultierende (Meth)acrylsäurecopolymer weist vorzugsweise mindestens eine der folgenden Struktureinheiten basierend auf Isopropanol auf:



[0048] Besonders bevorzugt weist das durch das endungsgemäße Verfahren erhältliche (Meth)acrylsäurecopolymer Isobuteneinheiten und/oder Terelactoneinheiten auf. Die Isobuteneinheiten sind dabei im (Meth)acrylsäurecopolymer vorzugsweise endständig angeordnet, während die Terelactoneinheiten sowohl endständig als auch in der Polymerkette vorliegen können.

[0049] Die Bildung dieser unterschiedlichen Struktureinheiten erfolgt im Allgemeinen gemäß dem folgenden Reaktionsschema (IV):



[0050] Das durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliche (Meth)acrylsäurecopolymers hat vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 20.000 g/mol, besonders bevorzugt 1.500 bis 10.000 g/mol, insbesondere 2.000 bis 6.000 g/mol. Die Bestimmung des gewichtsmittleren Molekulargewichts erfolgt dabei durch Gel-Permeations-Chromatographie (= GPC) bei Raumtemperatur mit wässrigen Elutionsmitteln.

[0051] In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Aminoalkylsulfonsäure Aminoethylsulfonsäure verwendet, so dass das aus Verfahrensschritt (2) resultierende Polymer Einhei-

ten auf Basis von Aminoethylsulfonsäure aufweist. Allerdings können auch beliebig andere Aminoalkylsulfonsäuren verwendet werden. Diesbezüglich wird auf obige Ausführungen verwiesen.

[0052] In einer besonderen Ausführungsform des endungsgemäßen Verfahrens werden (Meth)acrylsäurecopolymeren hergestellt, die

- (a) 50 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 55 bis 70 Gew.-%, eines Poly(meth)acrylsäure-Grundgerüsts,
- (b) 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 15 Gew.-%, mindestens einer an das Grundgerüst gebundenen Einheit ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isobuteneinheiten, Terelactoneinheiten und Isopropanoleinheiten und
- (a) 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, Amideinheiten auf Basis von Aminoalkylsulfonsäure enthalten,

wobei das Gesamtgewicht der Einheiten in dem (Meth)acrylsäurecopolymer 100 Gew.-% beträgt und alle Gewichtsangaben auf das erfindungsgemäße (Meth)acrylsäurecopolymer bezogen sind. Weitere besondere Ausgestaltungen sind bereits bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Poly(meth)acrylsäurecopolymeren erwähnt.

[0053] Die durch Verfahrensschritt (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugten Sulfoalkylamid-Strukturinheiten sind in dem (Meth)acrylsäurecopolymer vorzugsweise statistisch verteilt:

Durch den Reaktionstyp der radikalischen Polymerisation in Verfahrensschritt (1) wird die Verteilung der Sulfoalkylamid-Einheiten zwischen den einzelnen Polymermolekülen und entlang einer Polymerkette entscheidend beeinflusst. So wird im Allgemeinen ein Gemisch anders strukturierter Polymerketten erhalten, als durch die radikalische Copolymerisation von Monomeren entsprechender Struktur. So können sich polymeranalog hergestellte Polymere deutlich von Polymeren, die durch die radikalische Copolymerisation des Monomers Acrylamid mit Acrylsäure und anschließender Umamidierung der Amideinheiten mit Aminoalkylsulfonsäure erhalten werden, unterscheiden. Auch eine radikalische Copolymerisation von Acrylsäure, Terelactonsäure und Acrylamid mit anschließender Umamidierung führt im Allgemeinen zu anderen Strukturen. Bei den zuletzt beschriebenen Polymerisationen wird die Verteilung der Sulfoalkylamid-Einheiten durch die Copolymerisationsparameter der bei der radikalischen Copolymerisation eingesetzten Monomere vorbestimmt. Im Ergebnis ist die Statistik der Verteilung unterschiedlicher funktioneller Gruppen am Polymerrückgrat bei polymeranalog synthetisierten Polymeren im Allgemeinen eine andere als bei Einführung entsprechender Gruppen durch radikalische Copolymerisation.

[0054] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind (Meth)acrylsäurecopolymeren, die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten werden.

[0055] Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Stabilisierung von Phosphaten, Phosphonaten und/oder Zinkionen, beispielsweise Zinkchlorid oder Zinkphosphat, in wässrigen Systemen, wobei dem System mindestens ein erfindungsgemäßes (Meth)acrylsäurecopolymer und/oder mindestens ein durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliches (Meth)acrylsäurecopolymer zugesetzt wird. Dabei beträgt die Menge des Polymers in dem wässrigen System vorzugsweise von 5 bis 200 ppm, besonders bevorzugt 5 bis 50 ppm, insbesondere 10 bis 40 ppm, jeweils bezogen auf das wässrige System.

[0056] Die erfindungsgemäßen Polymere können dem wässrigen System über eine oder mehrere Dosierstellen direkt zudosiert werden oder aber in Mischung mit einer anderen Komponente eingebracht werden.

[0057] Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymeren und/oder durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen (Meth)acrylsäurecopolymeren können zur Wasserbehandlung, Scaleinhibition bei der Erdölförderung und/oder zur Korrosionsinhibition in wässrigen Systemen verwendet werden.

[0058] Gegebenenfalls kann es sinnvoll sein, die erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymeren in Formulierungen zu verwenden. Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Formulierungen zur Wasserbehandlung, Scaleinhibition bei der Erdölförderung und/oder zur Korrosionsinhibition, die mindestens ein erfindungsgemäßes (Meth)acrylsäurecopolymer und/oder mindestens ein durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliches (Meth)acrylsäurecopolymer enthalten. Dabei enthalten die erfindungsgemäßen Formulierungen gegebenenfalls weitere Bestandteile. Solche Formierungsbestandteile sind beispielsweise:

- a) Kondensierte lineare und ringförmige Polyphosphate, wie Natriumtriposphat, Natriumhexametaphosphat;
- b) Phosphonate, wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, Aminotri-(methylenphosphonsäure), 1-Hy-

droxyethylen(1,1-diphosphonsäure), Ethyleniamin-tetramethylen-phosphonsäure, Hexamethylendiamin-tetramethylen-phosphonsäure oder Diethylentriamin-pentamethylen-phosphonsäure,
c) Aminocarboxylate wie Nitritoltriessigsäure, Ethyleniamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethylenthylendiamintriessigsäure, Methylglycidiessigsäure, Gluconat, Gluconheptonat, Ethyleniamindisuccinat und Imindisuccinat;
d) wasserlösliche Polymere, wie Homo- und Copolymeren von sulfongruppenhaltigen Monomeren, wie 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure oder Vinylsulfonsäure mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 500 bis 15.000 oder Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensate,

nebst weiteren Formulierungsbestandteilen wie Tensiden, Dispergiermitteln, Entschäumern, Korrosionsinhibitoren, Sauerstoffängern und Bioziden.

[0059] Die Formulierung, die das inhibierend bzw. dispergierend wirkende Polymer enthält, kann sowohl direkt dem wässrigen System über eine oder mehrere Dosierstellen zudosiert werden.

[0060] Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele verdeutlicht.

AUSFÜHRUNGSBEISPIELE:

1.) Herstellung erfindungsgemäßer Polymere

- a) Es wird ein Polymer aus Isopropanol-Bausteinen und Acrylsäure gemäß der DE-A 199 50 941 hergestellt (Verfahrensschritt (1)).
- b) In einem druckstabilen Reaktionskessel mit Rührer, Stickstoffzufuhr, Temperaturfühler, Druckanzeige und Entlüftungsmöglichkeit wird eine Mischung aus 1.000 g der Polymerlösung aus a) (Feststoffgehalt = 50 %) und 96,56 g Taurin (Aminoethansulfonsäure) gefüllt. Diese Mischung wird mit 427 g einer 50%igen wässrigen Natronlauge auf einen pH-Wert von 5,0 eingestellt. Die Apparatur wird drei Mal mit Stickstoff ge spült und geschlossen. Dann wird das Gemisch unter Rühren auf eine Innentemperatur von 180 °C erhitzt. Dabei baut sich ein Druck von ca. 12 bar auf. Bei dieser Temperatur wird das Gemisch für 5 Stunden gehalten. Dann wird die Mischung ohne Entspannung abgekühlt. Die Apparatur wird geöffnet und auf einen pH-Wert von 7,2 eingestellt. Es wird eine klare gelbe Lösung mit einem Feststoffgehalt von 47,6 % und einem K-Wert von 12,7 (1%ig in 3 % NaCl-Lösung) erhalten.
- c) Die Umsetzung erfolgt analog zu Beispiel b), nur dass anfangs 217,27 g Taurin und 266 g der 50%igen Natronlauge eingesetzt wurde. Es wird eine klare gelbe Lösung mit einem Feststoffgehalt von 50 % und einem K-Wert von 11,9 (1%ig in 3 % NaCl-Lösung) erhalten.

2.) Verwendung von Polymeren zur Inhibierung von Calciumphosphat und Calciumphosphonat

a) Calciumphosphat-Inhibierung

[0061] Grundlage ist die Prüfung der Inhibierungswirkung von Polymeren für die Anwendung in Kühlwasserkreisläufen.

Geräte: Dr. Lange Photometer, Typ LP2W

Filter 435 nm

Absaugvorrichtung mit Membranfilter 0,45 µm

Schüttelwasserbad (GFL-Modell 1083)

300 ml-Lupolen-Becher (verschließbar)

Einmalküvetten (4 ml, Ratiolab)

Waage Sartorius Typ LC 4800 – P

Reagenzien: Vanadat/Molybdat – Reagenz zur Phosphatbestimmung (Merck)

Testlösung A: 0,42 g H₃PO₄-Lösung (5 %), auf 1 l mit dest. Wasser auffüllen

Testlösung B: 1,64 g/l CaCl₂·6 H₂O

0,79 g/l MgSO₄·7 H₂O

1,08 g/l NaHCO₃

Polymerlösung: 0,1 %ig, bezogen auf Wirksubstanz

Durchführung: 100 ml der Testlösung A werden in die Lupolen-Becher vorgelegt, 2–4 ml 0,1 %ige Polymerlösung zudosiert (10–20 ppm) und anschließend 100 ml der Testlösung B zugefügt. Nach Verschließen der Becher stellt man sie 24 h bei 70 °C in das Schüttelbad. Nach dem Abkühlen (ca. 1 h) werden die Probelösungen über Membranfilter (0,45 µm) abgesaugt. 50 ml der abgesaugten Lösung nimmt man nun zur Bestimmung der Rest-Phosphatmenge, indem man 10 ml des Vanadat/Molybdat-Reagenz hinzugefügt. Nach 10-minütiger Re-

aktionszeit kann man nun am Photometer den Phosphatgehalt anhand von Eichkurven bestimmen.
 Konzentration der Prüflösung: GH = 5,4 mmol/l
 KH = 6,42 mmol/l
 $\text{PO}_4 = 10 \text{ ppm}$
 Polymer = 10–20 ppm Wirksubstanz

Tabelle: Inhibierung [%]

Konzentration	15 ppm	20 ppm	25 ppm
Taurin-modifiziertes Polymer (erfindungsgemäß)	87	92	100
Noramer 2000 (Rohm & Haas) (nicht erfindungsgemäß)	73	87	96

b) Calciumphosphonat – Inhibierung

[0062] Grundlage ist die Prüfung der Inhibierungswirkung von Polymeren für die Anwendung in Kühlkreisläufen.

Geräte: Dr. Lange Photometer Typ LP 2 W, Filter 800 nm

Absaugvorrichtung mit Membranfilter 0,45 µm

Schüttelwasserbad (GFL-Modell 1083)

300 ml Lupolen-Becher (verschließbar)

Dr. Lange Fertigtest LCK 350

Waage Sartorius Typ LC 4800-P

Reagenzien: Testlösung A:

2,2 g/l HEDP 1 %ig WS (Dequest 2010), bzw. 5,7 g/l PBTC 1 %ig WS (Bayhibit AM) oder 2,1 g/l ATMP 1 %ig WS (Dequest 2000), auf 1 l mit dest. Wasser auffüllen

Testlösung B:

1,64 g/l $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$

0,79 g/l $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$

1,08 g/l NaHCO_3

0,1 % Polymerlösung bezogen auf Wirksubstanz

Durchführung: 100 ml der Testlösung A werden in die Lupolen-Becher vorgelegt, 2–4 ml 0,1 %ige Polymerlösung zudosiert (10–20 ppm) und anschließend 100 ml der Testlösung B zugefügt. Nach Verschliessen der Becher stellt man sie für 24 Stunden bei 70 °C in das Schüttelbad. Nach dem Abkühlen (ca. 1 Std.) werden die Probelösungen über einen Membranfilter (0,45 µm) abgesaugt. Nun wird die inhibierte Phosphonat-Menge mittels Dr. Lange Fertigtest LCK 350 bestimmt.

Konzentration der Prüflösung: GH = 5,4 mmol/l

KH = 6,42 mmol/l

$\text{PO}_4 = 10 \text{ ppm}$

Polymer = 10 – 20 ppm Wirksubstanz

Tabelle: Inhibierung [%]

Konzentration	10 ppm	20 ppm	30 ppm
Taurin-modifiziertes Polymer (erfindungsgemäß)	70	94	100
Noramer 2000 (Rohm & Haas) (nicht erfindungsgemäß)	52	84	89

[0063] Bei dem Polymer Noramer 2000 (Rohm & Haas) handelt es sich um ein Copolymer aus Acrylsäure (80 %) und 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure (AMPS) (20 %).

[0064] Das erfindungsgemäße Polymer weist eine erhöhte Calciumphosphat- und -phosphonat-Inhibierung gegenüber dem Polymer des Standes der Technik auf. Diese Wirkung ist insbesondere bei Verwendung unternostöchiometrischen Mengen ausgeprägt.

3. Beispiele für Formulierungen zur Wasserbehandlung, insbesondere für Kühlwasser

a) Polymer/Zink-Formulierung (frei von Phosphat)

i) erfindungsgemäßes Polymer	40 % (Belagsverhinderer, Zinkstabilisierung)
ii) Zinkchlorid	25 % (Korrosionskontrolle)
iii) Tolytriazol	0,5 % (Korrosionskontrolle)
iv) Entschäumer	2 % (Benetzung)
v) Biozid	(Mikroorganismenkontrolle)

b) organische Formulierung (frei von Phosphat und Schwermetallen)

i) erfindungsgemäßes Polymer	20–25 % (Phosphonatstabilisierung, Dispergierung von Schlamm)
ii) Phosphonat (HEDP + PBTC)	10–20 % (Belagsverhinderer, Korrosionsinhibierung)
iii) Tolytriazol	2–5 % (Korrosionskontrolle)
iv) Entschäumer	1–3 % (Benetzung)
v) Biozid	(Mikroorganismenkontrolle)

HEDP = 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Natriumsalz

PBTC = 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, Natriumsalz

c) Phosphat/Phosphonatformulierung

i) erfindungsgemäßes Polymer	20 % (Phosphatinhibierung, Phosphontainhibierung)
ii) Phosphat/Phosphonat	5–15 % (Korrosionskontrolle, Belagsverhinderer)
iii) Tolytriazol	2–5 % (Korrosionskontrolle)
iv) Entschäumer	1–3 % (Benetzung)

4. Bestimmung des mittleren Molekulargewichts

[0065] Die Bestimmung des gewichtsmittleren Molekulargewichtes erfolgte durch Gel-Permeations-Chromatographie (= GPC) bei Raumtemperatur mit wässrigen Elutionsmitteln (0,08 m TRIS-Puffer (TRIS = Tris(hydroxymethyl)aminomethan) mit pH = 7 in destilliertem Wasser + 0,15 m NaCl + 0,01 m Na₃N). Die Proben besaßen eine Konzentration von c = 0,1 Massen-%, das Injektionsvolumen betrug V_{inj} = 200 µL. Die Kalibrierung erfolgte mit einer breit verteilten Natrium-Polyacrylat-Kalibriermischung. Die Chromatographiesäulenkombination bestand aus Waters Ultrahydrogel 1000, 500, 500 und TSK PW-XL 5000 (Fa. TosoHaas). Zur Detektion wurde ein Differentialrefrakometer eingesetzt.

Patentansprüche

1. (Meth)acrylsäurecopolymere, umfassend

- (a) 50 bis 80 Gew.-% eines Poly(meth)acrylsäure-Grundgerüsts,
- (b) 1 bis 40 Gew.-% mindestens einer an das Grundgerüst gebundenen bzw. eingebundenen Einheit ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isobuteneinheiten, Terelactoneinheiten und Isopropanoleinheiten,
- (c) 5 bis 50 Gew.-% Amideinheiten auf Basis von Aminoalkylsulfonsäuren,

wobei das Gesamtgewicht der Einheiten in dem sulfongruppenhaltigen Polymer 100 Gew.-% beträgt und alle Gewichtsangaben auf das sulfongruppenhaltige Polymer bezogen sind.

2. (Meth)acrylsäurecopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das gewichtsmittlere Molekulargewicht des sulfongruppenhaltigen Polymers 1.000 bis 20.000 g/mol beträgt.

3. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäurecopolymeren, gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte:

- (1) radikalische Polymerisation von (Meth)acrylsäure in Gegenwart von Isopropanol und gegebenenfalls Wasser, wobei ein Polymer I resultiert, und
- (2) Amidierung des aus Verfahrensschritt (1) stammenden Polymers I durch Umsetzung mit mindestens einer

Aminoalkansulfonsäure.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass Verfahrensschritt (1) bei Temperaturen von 100 bis 200 °C durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass Verfahrensschritt (2) bei Temperaturen von 140 bis 250 °C durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Monomeren in Polymer I zu Aminoalkansulfonsäure 15 zu 1 bis 2 zu 1 beträgt.

7. (Meth)acrylsäurecopolymere, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 3 bis 6.

8. Verfahren zur Stabilisierung von Phosphaten und/oder Phosphonaten und/oder Zinkionen in wässrigen Systemen, wobei dem System ein Polymer gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 und/oder 7 zugesetzt wird.

9. Verwendung von (Meth)acrylsäurecopolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 und/oder 7 zur Wasserbehandlung, Scaleinhibition bei der Erdölförderung und/oder Korrosionsinhibition in wässrigen Systemen.

10. Formulierung zur Wasserbehandlung, Scale-Inhibition bei der Erdölförderung und/oder Korrosionsinhibition, enthaltend (Meth)acrylsäurecopolymere gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 und/oder 7.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

C02F 5/12 20060101AFI20000101RHEP
20060101ALI20000101RHEP C08F 220/06
20060101ALI20000101RHEP

C08F 8/34 20060101ALI20000101RHEP C08F 20/58
20060101ALI20000101RHEP C08F 220/58

(19)  Canadian Intellectual Property Office
An Agency of Industry Canada

Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

(11) CA 2 524 479 (13) A1

(40) 18.11.2004
(43) 18.11.2004

(12)

(21) 2 524 479

(51) Int. Cl.:

(22) 06.05.2004

(85) 02.11.2005

(86) PCT/EP04/004809

(87) WO04/099092

(30) 103 20 388.5 DE 06.05.2003

LUTZ, ERICH (DE).

BAUM, PIA (DE).

BUECHNER, KARL-HEINZ (DE).

GUZMANN, MARCUS (DE).

BRODT, GREGOR (DE).

(71) BASF AKTIENGESELLSCHAFT,
Carl-Bosch-Strasse
67056, LUDWIGSHAFEN, XX (DE).

(74)

BORDEN LADNER GERVAIS LLP

(72)

(54) POLYMERES POUR LE TRAITEMENT DE L'EAU

(54) POLYMER FOR WATER TREATMENT

(57)

The invention concerns (meth)acrylic acid copolymers comprising methacrylic acid units and isopropanol units, the polymer being functionalized with aminoalkylsulphonic acid. The invention also concerns a method for producing said copolymers and their use for water treatment, for scale inhibition in oil drilling and for corrosion inhibition in aqueous systems.



Office de la Propriété

Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2524479 A1 2004/11/18

(21) 2 524 479

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2004/05/06
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2004/11/18
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2005/11/02
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2004/004809
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2004/099092
(30) Priorité/Priority: 2003/05/06 (103 20 388.5) DE

(51) Cl.Int./Int.Cl. C02F 5/12 (2006.01),
C08F 220/58 (2006.01), C08F 220/06 (2006.01),
C08F 20/58 (2006.01), C08F 8/34 (2006.01)

(71) Demandeur/Applicant:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, DE

(72) Inventeurs/Inventors:
BAUM, PIA, DE;
LUTZ, ERICH, DE;
GUZMANN, MARCUS, DE;
BUECHNER, KARL-HEINZ, DE;
BRODT, GREGOR, DE

(74) Agent: BORDEN LADNER GERVAIS LLP

(54) Titre: POLYMERES POUR LE TRAITEMENT DE L'EAU

(54) Title: POLYMER FOR WATER TREATMENT

(57) Abrégé/Abstract:

The invention concerns (meth)acrylic acid copolymers comprising methacrylic acid units and isopropanol units, the polymer being functionalized with aminoalkylsulphonic acid. The invention also concerns a method for producing said copolymers and their use for water treatment, for scale inhibition in oil drilling and for corrosion inhibition in aqueous systems.

Canada

<http://opic.gc.ca> · Ottawa-Hull K1A 0C9 · <http://cipo.gc.ca>
OPIC · CIPO 191

OPIC CIPO



Abstract

A description is given of (meth)acrylic acid copolymers comprising methacrylic acid units and units based on isopropanol, the polymer being functionalized with aminoalkylsulfonic acid. In addition, a description is given of a process for the preparation thereof and the use thereof for watertreatment, scale inhibition in mineral oil extraction and corrosion inhibition in aqueous systems.

As originally filed

Polymers for watertreatment

5

The present invention relates to (meth)acrylic acid copolymers, a process for the preparation thereof and to the use thereof for watertreatment, preferably in cooling and heating processes, and in scale inhibition in mineral oil extraction.

10

In the extraction of mineral oil, during the extraction process, owing to temperature changes and mixing of deposit water with injection water, precipitation of carbonates and sulfates of alkaline earth metals occurs. They block the pores of the formation and are deposited on pipe surfaces, which makes extraction more 15 difficult and sometimes impossible.

20

In watertreatment, in cooling or heating processes including seawater desalination, or generally in heat-transfer processes, to the respective cooling or heating medium are generally added formulations which prevent, or at least greatly delay, corrosion and deposition in the circuits. For this, use is made of formulations which, depending on requirements, comprise zinc salts, polyphosphates, phosphonates, polymers, biocides and/or surfactants.

25

A distinction is made in principle between two processes for controlling corrosion prevention and deposition prevention in open cooling circuits:

30

Firstly, phosphorus-containing formulations can be used in the cooling or heating media. Typical examples of these are polyphosphates and phosphonates such as 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid (HEDP), 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid (GBTC), and aminotrimethylenephosphonic acid (ATMP), each of which is used in the form of its sodium salts. These phosphorus-containing formulations generally effect a hardness stabilization. Polyphosphates, moreover, enhance corrosion inhibition.

35

Alternatively, zinc salts can also be used in cooling and heating media, the zinc

- 2 -

ions present therein chiefly serving to protect steel.

In some cases, zinc salts are also added to the phosphonates in small amounts, in order, in addition to hardness stabilization, to protect the steel used simultaneously.

5

The effects of these additives are reinforced by suitable polymers:

Suitable polymers can firstly reinforce the action of phosphonates for hardness stabilization and, secondly, they can also stabilize polyphosphates, in particular 10 when these are used at high concentrations. This prevents calcium phosphate precipitation. In addition, suitable polymers can also stabilize zinc compounds, so that deposition on the metal surface, and thus destruction of the protective film, do not occur. The anticorrosion action is explained in the example of phosphonates by a film forming on the metal surface. This separates the steel from the cooling or 15 heating medium. The majority of the film which forms consists of iron(II) and calcium ions and the incorporated phosphonate. The film is extremely thin, so that stabilization must be ensured so that it does not collapse and allow corrosion to occur at individual points.

20 Polymers suitable for stabilizing phosphonates and phosphates are known in principle in the prior art.

For instance, EP-A 0 244 584 describes N-substituted acrylamides which bear sulfoethylamide groups and are used to inhibit corrosion in industrial cooling 25 circuits. These N-substituted acrylamides are prepared by transamidation of polymeric acrylamides. The N-substituted acrylamides according to EP-A 0 244 584 inhibit the phosphate ions, but not the phosphonate ions.

30 EP-B 0 330 876 describes N-substituted acrylamides structurally analogous to EP-A 0 244 584. The use according to EP-B 0 330 876 of these N-substituted acrylamides relates, however, to stabilizing iron in aqueous systems.

35 US 4,801,388 describes processes for preventing deposition in aqueous systems by adding polymers based on (meth)acrylic acid and sulfoalkyl(meth)acrylamide and (meth)acrylamide.

DE-A-199 50 941 relates to the use of polymers of acrylic acid as inhibitors of calcium sulfate deposits in wood pulp production and in paper reprocessing. These polymers are prepared by free-radical polymerization, in isopropanol, of acrylic acid with, if appropriate, at least one other ethylenically unsaturated monomer
5 which is polymerizable with acrylic acid.

The polymers of the abovementioned prior art have the disadvantage that they precipitate out at relatively high calcium concentrations. In particular in the case of the simultaneous use of phosphonate ions and zinc ions in cooling and heating
10 circuits, furthermore, polymers are advantageous which simultaneously have a stabilizing action both on phosphonate ions and on zinc ions. In addition, polymers are advantageous which prevent precipitation of calcium phosphate when polyphosphate additions are used and in particular in the presence of calcium ions at high concentration. Finally, polymers are desirable which disperse solid particles
15 in general, so that deposition thereof on the metal surfaces of the cooling or heating systems is avoided. These requirements are not met, or are only met inadequately, by the polymers of the prior art.

It is an object of the present invention to provide polymers which reinforce the
20 hardness-stabilizing action of phosphonates and simultaneously stabilize polyphosphates in the respective medium in cooling or heating circuits, so that precipitation does not occur, for example, in the presence of calcium ions. Furthermore, the inventive polymers are to stabilize zinc compounds so that these cannot cause deposits on the metal surfaces of cooling and heating circuits.

25

We have found that this object is achieved by (meth)acrylic acid copolymers which comprise

- 30 (a) from 50 to 80% by weight, preferably from 50 to 75% by weight, particularly preferably from 55 to 70% by weight, of a poly(meth)acrylic acid basic structure,
- 35 (b) from 1 to 40% by weight, preferably from 5 to 20% by weight, particularly preferably from 7 to 15% by weight, of at least one unit which is bound to the basic structure and is selected from the group consisting of isobutene units, terelactone units and isopropanol units and

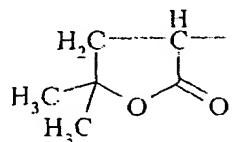
(c) from 5 to 50% by weight, preferably from 5 to 40% by weight, particularly preferably from 10 to 30% by weight, of amide units based on aminoalkylsulfonic acids,

5

the total weight of the units in the (meth)acrylic acid copolymer being 100% by weight and all weights being based in the (meth)acrylic acid copolymer.

10 The inventive (meth)acrylic acid copolymers prevent, even in the stoichiometric range, too many calcium ions penetrating into the film on the metal surfaces of, for example, cooling and heating circuits.

15 For the purposes of the present invention, (meth)acrylic acid copolymers are methacrylic acid polymers, acrylic acid polymers and mixed polymers of methacrylic acid and acrylic acid. In a preferred embodiment of the present invention, the inventive polymer comprises a polyacrylic acid basic structure. For the purposes of the present invention, terelactone units are units of the following structure:



20 The weight-average molecular weight of the inventive (meth)acrylic acid copolymers is preferably from 1 000 to 20 000 g/mol, particularly preferably from 1 500 to 10 000 g/mol, in particular from 2 000 to 6 000 g/mol. The weight-average molecular weight is determined by gel-permeation chromatography (= GPC) at room temperature using aqueous elution media.

25

The inventive (meth)acrylic acid copolymers have a K value of preferably from 5 to 50, particularly preferably from 8 to 35, in particular from 11 to 16. The K value was determined in accordance with Fikentscher (ISO 174, DIN 53726).

30 If appropriate, the inventive (meth)acrylic acid copolymers can additionally comprise units of other ethylenically unsaturated monomers which can be copolymerized with (meth)acrylic acid. Monomers suitable for this are, for example, monoethylenically unsaturated carboxylic acids such as maleic acid,

- 5 -

fumaric acid, itaconic acid, mesaconic acid, methylenemalonic acid and citraconic acid. Other copolymerizable monomers are C₁-C₄-alkyl esters of monoethylenically unsaturated carboxylic acids such as methyl acrylate, ethyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, hydroxyethyl acrylate, 5 hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxypropyl methacrylate and hydroxybutyl acrylate. Suitable monomers are, in addition, alkyl polyethylene glycol (meth)acrylates which are derived from polyalkylene glycols having from 2 to 50 ethylene glycol units, monoallyl ethers of polyethylene glycols having from 2 to 50 ethylene glycol units and allyl alcohol. Other suitable monomers are 10 acrylamide, methacrylamide, N-vinylformamide, styrene, acrylonitrile, methacrylonitrile and/or monomers bearing sulfonic acid groups and also vinyl acetate, vinyl propionate, allyl phosphonate, N-vinylpyrrolidone, N-vinylcaprolactam, N-vinylimidazole, N-vinyl-2-methylimidazoline, diallyldimethylammonium chloride, dimethylaminoethyl acrylate, diethylaminoethyl 15 acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate and diethylaminoethyl methacrylate. The basic monomers such as dimethylaminoethyl methacrylate can be used as comonomers for example in the form of the free bases, as salts with strong acids such as with hydrochloric acid, sulfuric acid or phosphoric acid, or in the form of 20 quaternized compounds. Likewise, the abovementioned monomers containing acid groups can be used in the polymerization in the form of the free acids or as salts, for example the sodium, potassium or ammonium salts.

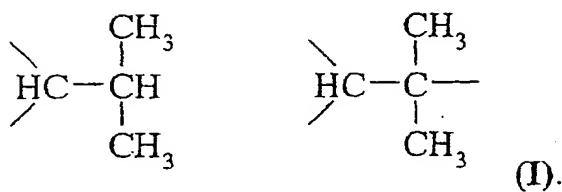
The inventive (meth)acrylic acid copolymer has at least one unit which is bound to the poly(meth)acrylic acid basic structure and is selected from the group consisting 25 of isobutene units, terelactone units and isopropanol units.

If isobutene units are present in the inventive polymer, their amount is, for example, from 0.5 to 3.0 mol%. In further embodiments, the amount of isobutene units present can be from 0.8 to 2.5 mol%, or from 1.0 to 2.0 mol%.

30 The terelactone units can be present not only in the terminal position but also in the polymer chain.

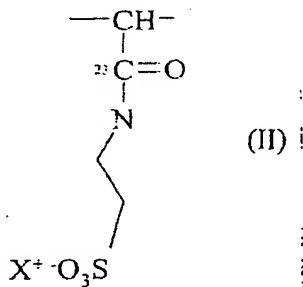
35 The inventive (meth)acrylic acid copolymers preferably have in addition at least one of the following structural units:

- 6 -



The amide units based on aminoalkylsulfonic acids can be derived from any desired aminoalkylsulfonic acid. Particularly suitable aminoalkylsulfonic acids are those having from 2 to 12 carbons, preferably from 4 to 10 carbons. The amino groups can be primary, secondary or tertiary. As further substituents, the aminoalkylsulfonic acid can contain, for example, hydroxyl or alkoxy groups or halogen atoms. The alkyl groups can be unsaturated or preferably saturated, unbranched or branched, or closed to form a ring. The amino groups can be disposed within the chain of the aminoalkyl groups or as pendant or terminal substituents. They can also be a component of a preferably saturated heterocyclic ring.

In a preferred embodiment of the present invention, the inventive (meth)acrylic acid copolymer contains the structural unit (II) based on aminoethanesulfonic acid (taurine):



Generally, the sulfonate radical valencies of the (meth)acrylic acid copolymers can be saturated with any desired counter ion. Preferably, the counter ion is selected from the group consisting of protons, alkali metal ions or ammonium ions.

The sulfoalkylamide structural units are preferably randomly distributed in the (meth)acrylic acid copolymer.

The inventive (meth)acrylic acid copolymers differ markedly in their mode of action in watertreatment, scale inhibition and in corrosion protection from the pure

(meth)acrylic acid/sulfoethylacrylamide copolymers, (meth)acrylic acid/-acrylamide/sulfoethylacrylamide terpolymers and also from copolymers of acrylic acid and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) of the prior art. They exhibit, in particular, a greater inhibition toward calcium phosphate and calcium phosphonate.

5 This characteristic mode of action is due to the polymer units which are formed by the incorporation of the isopropanol or of the resultant isobutene or terelactone units and if appropriate due to the preferably random distribution of the 10 sulfoalkylamide structural units

The present invention further relates to a process for preparing (meth)acrylic acid copolymers, which comprises the following process steps:

15 (1) free-radical polymerization of (meth)acrylic acid in the presence of isopropanol with or without water, with a polymer I resulting, and
20 (2) amidating the polymer I originating from process step (1) by reaction with at least one aminoalkanesulfonic acid.

25 This process is suitable, for example, for preparing the above-described inventive (meth)acrylic acid copolymers.

30 The process step (1) is carried out at temperatures of preferably from 100 to 200°C, particularly preferably from 105 to 135°C, in particular from 120 to 125°C.

35 Process step (1) is preferably carried out in a closed reaction vessel, for example an autoclave. The pressure in process step (1) generally results from the vapor pressure (autogeneous pressure) of isopropanol with or without water at the abovementioned temperatures. Independently thereof, if appropriate, additional pressure or reduced pressure can also be employed.

35 The process step (1) is preferably carried out in isopropanol, or in aqueous solutions containing at least 20% by weight of isopropanol, particularly preferably at least 25% by weight, in particular at least 30% by weight.

The free-radical polymerization of the monomers is preferably performed using hydrogen peroxide as initiator. However, as polymerization initiators, use can be made of all compounds which form free radicals under the reaction conditions, for example peroxides, hydroperoxides, peroxodisulfates, peroxodicarboxylic acids, 5 peroxocarboxylic acid esters and/or azo compounds.

If appropriate, in process step (1) of the inventive process, further monomers can be used in addition, for example ethylenically unsaturated monomers which can be copolymerized with (meth)acrylic acid. Suitable copolymers are, for example, 10 monoethylenically unsaturated carboxylic acids such as maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, mesaconic acid, methylenemalonic acid and citraconic acid. Further copolymerizable monomers are C₁-C₄-alkyl esters of monoethylenically unsaturated carboxylic acids such as methyl acrylate, ethyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, hydroxyethyl acrylate, hydroxyethyl 15 methacrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxypropyl methacrylate and hydroxybutyl acrylate. In addition, suitable comonomers are alkylpolyethylene glycol (meth)acrylates which are derived from polyalkylene glycols having from 2 to 50 ethylene glycol units, monoallyl ethers of polyethylene glycols having from 2 to 50 ethylene glycol units and allyl alcohol. Further suitable monomers are 20 acrylamide, methacrylamide, N-vinylformamide, styrene, acrylonitrile, methacrylonitrile and/or monomers bearing sulfonic acid groups such as vinyl acetate, vinyl propionate, allyl phosphonate, N-vinylpyrrolidone, N-vinylcaprolactam, N-vinylimidazole, N-vinyl-2-methylimidazoline, diallyldimethylammonium chloride, dimethylaminoethyl acrylate, diethylaminoethyl 25 acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate and diethylaminoethyl methacrylate. The basic monomers such as dimethylaminoethyl methacrylate can be used as comonomers, for example in the form of the free bases, as salts with strong acids such as with hydrochloric acid, sulfuric acid or phosphoric acid, or in the form of quaternized compounds. Likewise, the abovementioned monomers containing acid 30 groups can be used in the polymerization in the form of free acids, or as salts, for example the sodium, potassium or ammonium salts.

In a particular embodiment of the present invention the content of (meth)acrylic acid in polymer I is from 75 to 95% by weight, preferably from 80 to 90% by 35 weight, particularly preferably from 82.5 to 87.5% by weight. The content of units based on isopropanol in polymer I is then preferably from 5 to 25% by weight,

- 9 -

preferably from 10 to 20% by weight, particularly preferably from 12.5 to 17.5% by weight.

The polymer I obtainable by process step (1) of the inventive process preferably

5 contains isobutene units in an amount of preferably from 0.5 to 3.0 mol%, particularly preferably from 0.8 to 2.5 mol%, in particular from 1.0 to 2.0 mol%. The isobutene units can if appropriate be disposed in the terminal position in polymer I.

10 In a further embodiment of the present invention, the polymer I contains terelactone units which are disposed in the terminal position or in the polymer chain of the polymer I.

15 In a further embodiment of the present invention, the polymer I contains not only isobutene units but also terelactone units.

The inventive process can preferably be carried out in such a manner that the (meth)acrylic acid copolymer contains sulfonate groups together with a counter ion which is selected from the group consisting of protons, alkali metal ions or 20 ammonium ions. However, generally, the valencies of the sulfonate radicals of the (meth)acrylic acid copolymers can be saturated with any desired counter ion.

The polymer I obtainable in process step (1) of the inventive process is preferably obtained in a polymer solution which has a solids content of preferably from 10 to 25 70%, particularly preferably from 30 to 60%, in particular from 45 to 55%.

In a particular embodiment of the inventive process, before the amidation of the polymer I in process step (2), the polymer solution comprising polymer I is adjusted to a pH of preferably from 2.0 to 9.0, particularly preferably from 4.0 to 30 7.5, in particular from 4.5 to 6.5. Suitable compounds for this are in principle all bases, but preference is given to using aqueous solutions of alkali metal hydroxides, for example aqueous sodium hydroxide solution.

The amidation (process step (2)) is preferably carried out under a protective gas atmosphere, for example with the use of argon or nitrogen.

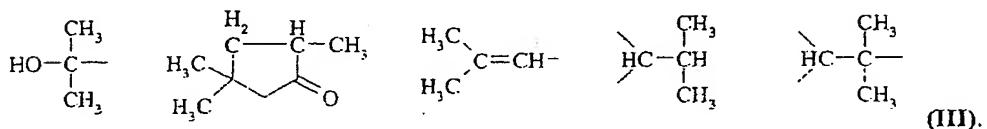
35

The process step (2) of the inventive process is preferably carried out at

- 10 -

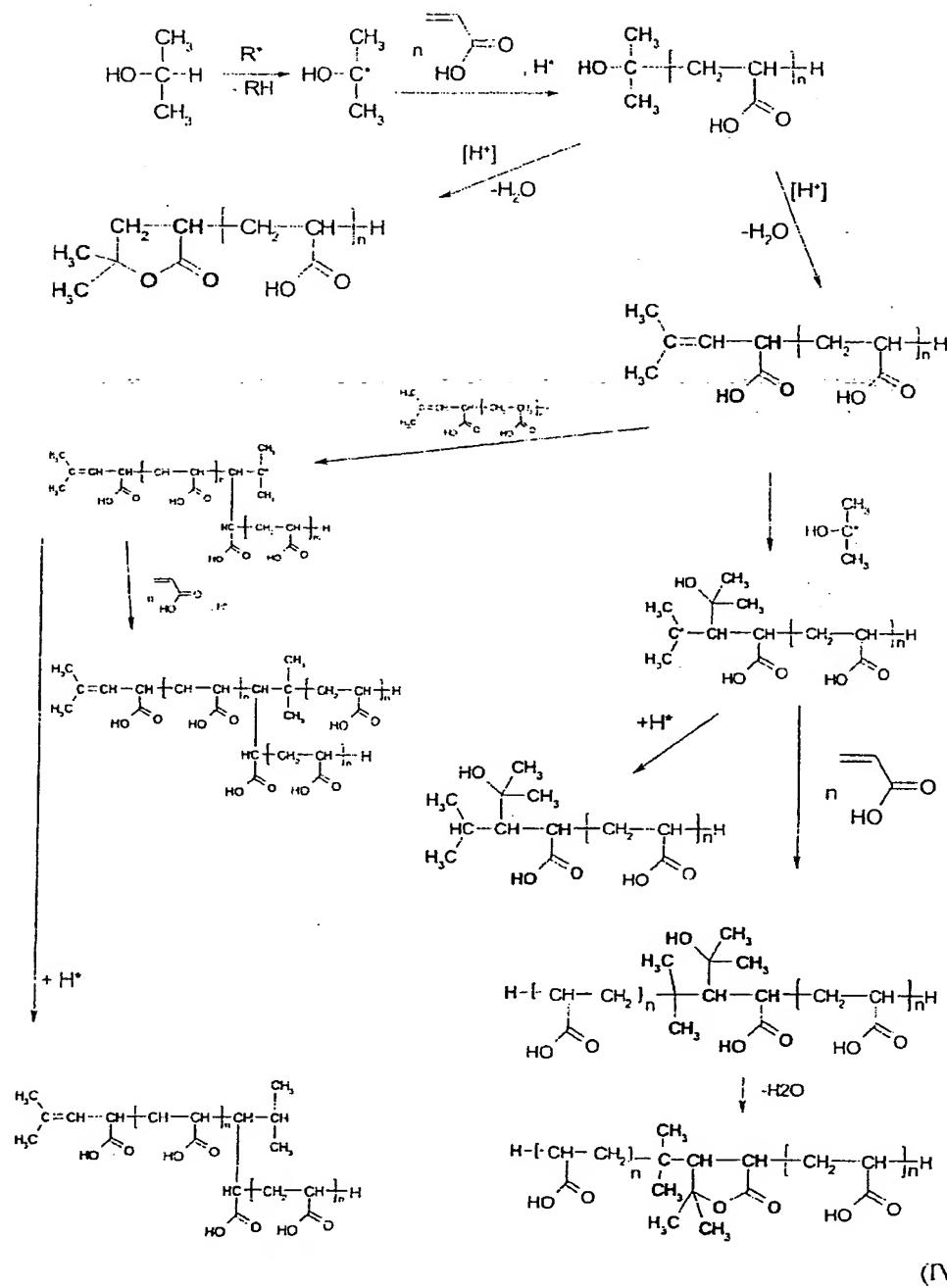
temperatures of from 140 to 250°C, particularly preferably from 165 to 200°C, in particular from 175 to 185°C. The molar ratio of monomer units in polymer I to aminoalkanesulfonic acid is preferably from 15:1 to 2:1, particularly preferably from 11:1 to 3:1, in particular from 8:1 to 4:1. The pressure in process step (2) is 5 preferably from 1 to 25 bar, particularly preferably from 5 to 17 bar, in particular from 7 to 13 bar.

10 The (meth)acrylic acid copolymer resulting from process step (2) by the inventive process preferably contains at least one of the following structural units based on isopropanol:



15 Particularly preferably, the (meth)acrylic acid copolymer obtainable by the inventive process contains isobutene units and/or terelactone units. The isobutene units are preferably disposed in the (meth)acrylic acid copolymer in the terminal position, whereas the terelactone units can be present not only in the terminal position but also in the polymer chain.

20 These different structural units are generally formed in accordance with the following reaction scheme (IV):



- 12 -

The (meth)acrylic acid copolymer obtainable by the inventive process preferably has a weight-average molecular weight of from 1 000 to 20 000 g/mol, particularly preferably from 1 500 to 10 000 g/mol, in particular from 2 000 to 6 000 g/mol. The weight-average molecular weight is determined by gel-permeation chromatography (= GPC) at room temperature using aqueous elution media.

5 In a particular embodiment of the inventive process, the aminoalkylsulfonic acid used is aminoethylsulfonic acid so that the polymer resulting from process step (2) contains units based on aminoethylsulfonic acid. However, any other aminoalkylsulfonic acids can also be used. In this regard, reference is made to above remarks.

10 In a particular embodiment of the inventive process, (meth)acrylic acid copolymers are prepared which comprise

15 (a) from 50 to 80% by weight, preferably from 50 to 75% by weight, particularly preferably from 55 to 70% by weight, of a poly(meth)acrylic acid basic structure,

20 (b) from 1 to 40% by weight, preferably from 5 to 20% by weight, particularly preferably from 7 to 15% by weight, of at least one unit which is bound to the basic structure and is selected from the group consisting of isobutene units, terelactone units and isopropanol units and

25 (c) from 5 to 50% by weight, preferably from 5 to 40% by weight, particularly preferably from 10 to 30% by weight, of amide units based on aminoalkylsulfonic acids,

30 the total weight of the units in the (meth)acrylic acid copolymer being 100% by weight and all weights being based on the inventive (meth)acrylic acid copolymer. Further particular embodiments have already been mentioned in the description of the inventive poly(meth)acrylic acid copolymers.

35 The sulfoalkylamide structural units produced by process step (2) of the inventive process are preferably randomly distributed in the (meth)acrylic acid copolymer:

35 The type of free-radical polymerization reaction in process step (1) critically

affects the distribution of the sulfoalkylamide units among the individual polymer molecules and along a polymer chain. Thus, generally, a mixture of polymer chains of different structure is obtained than by the free-radical copolymerization of monomers of corresponding structure. Thus polymers prepared by polymer-analogous means can differ markedly from polymers which are obtained by the free-radical copolymerization of the acrylamide monomer with acrylic acid and subsequent transamidation of the amide units with aminoalkylsulfonic acid. A free-radical copolymerization of acrylic acid, terelactonic acid and acrylamide with subsequent transamidation also generally leads to other structures. In the case of the last-described polymerizations, the distribution of the sulfoalkylamide units is predetermined by the copolymerization parameters of the monomers used in the free-radical copolymerization. The result is that the statistics of the distribution of different functional groups on the polymer backbone in the case of polymers synthesized by polymer-analogous is generally different from that on introduction of corresponding groups by free-radical copolymerization.

The present invention further relates to (meth)acrylic acid copolymers which are obtained by the above-described process.

20 In addition, the present invention relates to a process for stabilizing phosphates, phosphonates and/or zinc ions, for example zinc chloride or zinc phosphate, in aqueous systems, at least one inventive (meth)acrylic acid copolymer and/or at least one (meth)acrylic acid copolymer obtainable by the inventive process being added to the system. The amount of the polymer in the aqueous system is 25 preferably from 5 to 200 ppm, particularly preferably from 5 to 50 ppm, in particular from 10 to 40 ppm, in each case based on the aqueous system.

The inventive polymers can be added to the aqueous system directly via one or more metering points, or else can be introduced in a mixture with other components.

30 The above-described inventive (meth)acrylic acid copolymers and/or (meth)acrylic acid copolymers obtainable by the inventive process can be used for water treatment, scale inhibition in mineral oil extraction and/or for corrosion inhibition in aqueous systems.

- 14 -

If appropriate it can be expedient to use the inventive (meth)acrylic acid copolymers in formulations. The present invention thus further relates to formulations for watertreatment, scale inhibition in petroleum production and/or for corrosion inhibition, which formulations comprise at least one inventive (meth)acrylic acid copolymer and/or at least one (meth)acrylic acid copolymer obtainable by the inventive process. If appropriate, the inventive formulations may comprise further constituents. Such formulation constituents are, for example:

- 5 a) condensed linear and cyclic polyphosphates, such as sodium triphosphate, sodium hexametaphosphate;
- 10 b) phosphonates, such as 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid, aminotri(methylenephosphonic acid), 1-hydroxyethylene-(1,1-di-phosphonic acid), ethylenediaminetetramethylenephosphonic acid, hexamethylenediaminetetramethylenephosphonic acid or diethylene-triaminepentamethylenephosphonic acid,
- 15 c) aminocarboxylates such as nitrilotriacetic acid, ethylenediaminetetra-acetic acid, diethylenetriaminepentaacetic acid, hydroxyethylene-diaminetriacetic acid, methylglycinediacetic acid, gluconate, glucono-heptanate, ethylenediaminedisuccinate and iminodisuccinate;
- 20 d) water-soluble polymers, such as homopolymers and copolymers of sulfone-containing monomers, such as 2-acrylamido-2-methylpropane-sulfonic acid, styrenesulfonic acid or vinylsulfonic acid having a weight-average molecular weight of from 500 to 15 000, or naphthalenesulfonic acid - formaldehyde polycondensates,

30 in addition to other formulation constituents such as surfactants, dispersants, antifoams, corrosion inhibitors, oxygen scavengers and biocides.

The formulation which comprises the inhibitory or dispersant polymers can also be added directly to the aqueous system via one or more metering points.

35 The present invention is illustrated on the basis of the examples hereinafter.

- 15 -

EXEMPLARY EMBODIMENTS:

1.) Preparation of inventive polymers

5 a) A polymer is prepared from isopropanol units and acrylic acid in accordance with DE ~A 199 50 941 (process step (1)).

10 b) A mixture of 1 000 g of the polymer solution from a) (solids content = 50%) and 96.56 g of taurine (aminoethanesulfonic acid) is charged into a pressure-stable reaction vessel equipped with stirrer, nitrogen feed, temperature sensor, pressure indicator and venting facility. This mixture is adjusted to a pH of 5.0 using 427 g of a 50% strength aqueous sodium hydroxide solution. The apparatus is flushed three times with nitrogen and closed. The mixture is then heated with stirring to an internal temperature of 180°C. In the course of this a pressure of approximately 12 bar builds up. The mixture is held at this temperature for 5 hours. The mixture is then cooled without depressurization. The apparatus is opened and adjusted to a pH of 7.2. A clear yellow solution having a solids content of 47.6% and a K value of 12.7 (1% strength in 3% NaCl solution) is obtained.

15 c) The reaction is performed in a similar manner to example b), only that 217.27 g of taurine and 266 g of the 50% strength sodium hydroxide solution were used at the start. A clear yellow solution having a solids content of 50% and a K value of 11.9 (1% strength in 3% NaCl solution) is obtained.

2.) Use of polymers to inhibit calcium phosphate and calcium phosphonate

a) Calcium phosphate inhibition

30 The basis is testing the inhibitory action of polymers for the use in cooling water circuits.

35 Apparatus: Dr. Lange Photometer, type LP2W

Filter 435 nm

Suction apparatus equipped with 0.45 μ m membrane filter

- 16 -

Shaking waterbath (GFL model 1083)

300 ml Lupolene beaker (sealable)

Disposable cuvettes (4 ml, Ratiolab)

Sartorius balance type LC 4800-P

5

Reagents: Vanadate/molybdate reagent for phosphate determination
(Merck)

Test solution A: make up 0.42 g of H_3PO_4 solution (5%)
to 1 l with distilled water

10

Test solution B: 1.64 g/l of $CaCl_2 \cdot 6 H_2O$
0.79 g/l of $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$
1.08 g/l of $NaHCO_3$

Polymer solution: 0.1% strength, based on active substance

15 Procedure: 100 ml of test solution A are charged into the Lupolene beakers, 2-4 ml of 0.1% strength polymer solution are metered in (10-20 ppm) and then 100 ml of test solution B are added. After sealing the beakers they are placed into the shaking bath for 24 h at 70°C. After cooling them (approximately 1 h), the sample solutions are suction-filtered through membrane filters (0.45 μm). 50 ml of the suction-filtered solution are then taken for determining the amount of residual phosphate, by adding 10 ml of the vanadate/molybdate reagent. After 10 minutes of reaction time the phosphate content can then be determined on the photometer on the basis of calibration curves.

25

Concentration

of test

solution: GH = 5.4 mmol/l

KH = 6.42 mmol/l

30

PO₄ = 10 ppm

Polymer = 10-20 ppm of active substance

Table: Inhibition [%]

35

- 17 -

Concentration	15 ppm	20 ppm	25 ppm
Taurine-modified polymer (according to the invention)	87	92	100
Noramer 2000 (Rohm & Haas) (not according to the invention)	73	87	96

b) Calcium phosphonate inhibition

5 The basis is testing the inhibitory action of polymers for the use in cooling circuits.

Apparatus: Dr. Lange Photometer, type LP2W, filter 800 nm
 Suction apparatus equipped with 0.45 μm membrane filter
 Shaking waterbath (GFL model 1083)
 10 300 ml Lupolene beaker (sealable)
 Dr. Lange ready-to-use test LCK 350
 Sartorius scales type LC 4800-P

Reagent: Test solution A:
 15 2.2 g/l of HEDP 1% strength WS (Dequest 2010), or 5.7 g/l of PBTC 1% strength WS (Bayhibit AM) or 2.1 g/l of ATMP 1% strength WS (Dequest 2000) are made up to 1 l with distilled water
Test solution B:
 20 1.64 g/l of $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
 0.79 g/l of $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
 1.08 g/l of NaHCO_3
 0.1% of polymer solution based on active substance

Procedure: 100 ml of test solution A are initially charged into the Lupolene beakers, 2-4 ml of 0.1% strength polymer solution (10-20 ppm) are metered in and then 100 ml of test solution B are added. After the beakers are sealed, they are placed into the shaking bath for 24 hours at 70°C. After they are cooled (approximately 1 hour), the sample solutions are suction-filtered through a membrane filter (0.45 μm). The amount of phosphonate inhibited is then 25 determined using the Dr. Lange ready-to-use LCK 350.
 30

- 18 -

	Concentration of test	
5	solution:	GH = 5.4 mmol/l
		KH = 6.42 mmol/l
		PO ₄ = 10 ppm
		Polymer = 10-20 ppm of active substance

10 Table: Inhibition [%]

Concentration	15 ppm	20 ppm	30 ppm
Taurine-modified polymer (according to the invention)	70	94	100
Noramer 2000 (Rohm & Haas) (not according to the invention)	52	84	89

The polymer Noramer 2000 (Rohm & Haas) is a copolymer of acrylic acid (80%) and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) (20%).

15

The inventive polymer has an increased calcium phosphate and phosphonate inhibition compared with the polymer of the prior art. This effect is particularly pronounced when stoichiometric amounts are used.

20 3. Examples of formulations for watertreatment, in particular for cooling water

a) Polymer/zinc formulation (phosphate-free)

- i) inventive polymer 40% (antideposition, zinc stabilization)
- ii) zinc chloride 25% (corrosion control)
- iii) tolyltriazole 0.5% (corrosion control)
- iv) antifoam 2% (wetting)
- v) biocide (microorganism control)

25

- 19 -

b) Organic formulation (free from phosphate and heavy metals)

- i) inventive polymer 20-25% (phosphonate stabilization, dispersion of sludge)
- ii) phosphonate + 10-20% (antideposition, corrosion inhibition)
(HEDP PBTC)
- iii) tolyltriazole 2-5% (corrosion control)
- iv) antifoam 1-3% (wetting)
- v) biocide (microorganism control)

HEDP = 1-Hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid, sodium salt

5 PBTC = 2-Phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid, sodium salt

c) Phosphate/phosphonate formulation

- i) inventive polymer 20% (phosphate inhibition, phosphonate inhibition)
- ii) phosphonate/phosphonate 5-15% (corrosion control, antideposition)
- iii) tolyltriazole 2-5% (corrosion control)
- iv) antifoam 1-3% (wetting)

10

4. Determination of the mean molecular weight

The weight-average molecular weight was determined by gel-permeation chromatography (= GPC) at room temperature using aqueous elution media (0.08 m TRIS buffer (TRIS = tris(hydroxymethyl)aminomethane) of pH = 7 in distilled water + 0.15 m NaCl + 0.01 m NaN₃). The samples had a concentration of c = 0.1% by mass, the injection volume was V_{inj} = 200 μ L. The method was calibrated with a broadly spread sodium polyacrylate calibration mixture. The chromatography column combination consisted of Waters Ultrahydrogel 1000, 15 500, 500 and TSK PW-XL 5000 (from TosoHaas). A differential refractometer 20 was used for detection.

We claim:

1. A (meth)acrylic acid copolymer comprising
 - 5 (a) from 50 to 80% by weight of a poly(meth)acrylic acid basic structure,
 - (b) from 1 to 40% by weight of at least one unit which is bound to the basic structure and is selected from the group consisting of isobutene units, terelactone units and isopropanol units and
- 10 (c) from 5 to 50% by weight of amide units based on aminoalkylsulfonic acids, the total weight of the units in the sulfone-containing polymer being 100% by weight, and all weights being based on the sulfone-containing polymer.
- 15 2. A (meth)acrylic acid copolymer as claimed in claim 1, wherein the weight-average molecular weight of the sulfone-containing polymer is from 1 000 to 20 000 g/mol.
- 20 3. A process for preparing (meth)acrylic acid copolymers, which comprises the following process steps:
 - (1) free-radical polymerization of (meth)acrylic acid in the presence of isopropanol with or without water, with a polymer I resulting, and
 - 25 (2) amidating the polymer I originating from process step (1) by reaction with at least one aminoalkanesulfonic acid.
4. A process as claimed in claim 3, wherein process step (1) is carried out at temperatures of from 100 to 200°C.
- 30 5. A process as claimed in claim 3 or 4, wherein process step (2) is carried out at temperatures of from 140 to 250°C.

6. A process as claimed in any of claims 3 to 5, wherein the molar ratio of monomers in polymer I to aminoalkanesulfonic acid is from 15:1 to 2:1.
- 5 7. A (meth)acrylic acid copolymer obtainable by a process as claimed in claims 3 to 6.
8. A process for stabilizing phosphates and/or phosphonates and/or zinc ions in aqueous systems, which comprises adding to the system a polymer as claimed in any of claims 1 or 2 and/or 7.
- 10 9. The use of (meth)acrylic acid copolymers as claimed in any of claims 1 or 2 and/or 7 for watertreatment, scale inhibition in mineral oil extraction and/or corrosion inhibition in aqueous systems.
- 15 10. A formulation for watertreatment, scale inhibition in mineral oil extraction and/or corrosion inhibition, comprising (meth)acrylic acid copolymers as claimed in any of claims 1 or 2 and/or 7.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.